



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 046 139  
A1

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81810317.8

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 23 F 11/14

(22) Anmeldetag: 07.08.81

(30) Priorität: 13.08.80 GB 8026311

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
17.02.82 Patentblatt 827

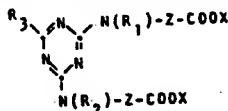
(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Patentabteilung Postfach  
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: Clark, David Ronald, Dr.  
16 Ennerdale Drive  
Sale Cheshire(GB)

(54) Triazincarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme.

(57) Triazin-di- und tricarbonsäuren der Formel



worin Z eine unverzweigte oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>11</sub>-Alkylengruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylengruppe oder eine unsubstituierte oder substituierte Arylengruppe ist, X Wasserstoff, Alkali, Erdalkali, NH<sub>4</sub> oder einen primären, sekundären oder tertiären C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Ammoniumrest bedeutet, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -Z-COOX bedeuten oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit Z einen 5- oder 6-gliedrigen Heteroring bilden, R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl, -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, -OR<sub>6</sub> oder -SR<sub>6</sub> bedeutet, worin R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Hydroalkyl, Cyclohexyl, gegebenenfalls substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl oder -Z-COOX bedeuten und R<sub>6</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl bedeutet, sind angezeichnete Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme in Kontakt mit Eisen. Solche Systeme können z.B. Wasserkreisläufe, wässrige Maschinenflüssigkeiten oder andere wässrige funktionelle Flüssigkeiten sein.

CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

3-13009/4

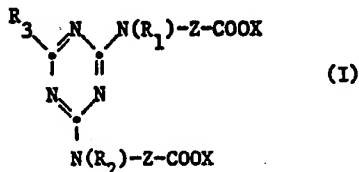
Triazincarbonensäuren als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Methode zur Inhibierung der Korrosion von Eisen oder eisenhaltigen Metallen in Kontakt mit wässrigen Systemen durch Zusatz von bestimmten Triazincarbonensäuren oder deren wasserlöslichen Salzen als Korrosionsinhibitor sowie die so erhaltenen antikorrosiven wässrigen Systeme.

In neuerer Zeit ist viel technischer Aufwand geleistet worden um die Probleme zu lösen, die mit der Korrosion von Metallen in Kontakt mit Wasserkreisläufen entstehen. Verschiedene korrosionsinhibierende Gemische wurden vorgeschlagen, beispielsweise die in der Brit.PS 1,374,270 beschriebenen Gemische von Polymaleinsäuren mit Zinksalzen oder die in der US-PS 3,133,028 beschriebenen Gemische von Thiocyanaten oder Thioharnstoffen mit Chromaten. Diese bekannten Gemische haben gewisse Nachteile. So belasten z.B. Schwermetalle wie Chrom oder Zink die Abwässer auf Grund ihrer Toxizität und auf Grund der verschärften Umweltschutzbestimmungen hat man nach Alternativen gesucht. Andere, schwermetallfreie Korrosionsinhibitoren sind z.B. die in der Brit. PS 1,092,044 beschriebenen synergistischen Gemische von Amino-phosphonsäuren mit Nitriten. Diese haben den Nachteil, dass im Laufe des Gebrauches das Nitrit zu Nitrat oxydiert wird wodurch die Wirkung nachlässt und Algenwachstum gefördert wird. Ausserdem kann Nitrit mit Aminen unter Bildung toxischer N-Nitrosoverbindungen reagieren.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte Triazincarbonensäuren und ihre wasserlöslichen Salze ausgezeichnete Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen sind wie z.B. in Wasserkreisläufen, in wässrigen Maschinenflüssigkeiten, Gefrierschutzflüssigkeiten, hydraulischen Flüssigkeiten der wässrigen Anstrichmitteln.

Gemäss der vorliegenden Erfindung verwendet man als Korrosionsinhibitor eine Verbindung der Formel I,



worin Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe mit 1-12, vorzugsweise 1-5, C-Atomen, Alkenylen mit 2 oder 3 C-Atomen, Cycloalkylen mit 5-12 C-Atomen oder Arylen mit 6-10 C-Atomen, vorzugsweise Phenylen oder Naphthylen, ist, wobei die aliphatischen oder cycloaliphatischen Gruppen Z durch eine oder mehrere der Gruppen OH, SH oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carboxyalkyl substituiert sein können oder durch ein oder mehrere O- oder S-Atome oder durch  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C- \end{array}$  oder -N(R')- unterbrochen

sein können, worin R' H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Carboxyalkyl ist, und wobei die aromatischen Gruppen Z durch eine oder mehrere der Gruppen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, SH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H substituiert sein können,

X Wasserstoff, Alkali- oder Erdalkalimetall, NH<sub>4</sub> oder eine primäre, sekundäre oder tertiäre Ammoniumgruppe mit 1-12 C-Atomen, die durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann, bedeutet,

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder eine Gruppe -Z-COOX bedeuten oder zusammen mit Z einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, wie z.B. einen Pyrrolidin-, Piperidin- oder Piperazinring,

R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, -OR<sub>6</sub> oder -SR<sub>6</sub> ist, wobei R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> Hydroxyalkyl, Cyclohexyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl mit 6-10 C-Atomen, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, welches durch eine oder mehrere der Gruppen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, OH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, SH, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, -COOH oder -SO<sub>3</sub>H substituiert sein kann, oder eine Gruppe -Z-COOX be-

deuten, der  $R_4$  und  $R_5$  zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-7 gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, der durch andere Heteroatome unterbrochen sein kann, beispielsweise einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Morpholin- oder Piperazinring bilden, und wobei  $R_6$  Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl oder  $C_6-C_{10}$ -Aryl, vorzugsweise Phenyl, ist.

Z ist bevorzugt Alkylen mit 1-11 C-Atomen, wie z.B. Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,1-Dimethyl-1,2-ethylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,8-Octylen, 1,10-Decylen oder 1-11-Undecylen. Besonders bevorzugt ist Z Alkylen mit 1-5 C-Atomen.

Wenn X ein Alkalimetall ist, so kann das Na, K oder Li sein.

Wenn X ein Erdalkalimetall ist, so kann das z.B. Ca oder Mg sein. Beispiele für X als Ammoniumgruppe sind die protonierten Reste von Methylamin, Isopropylamin, Dodecylamin, Dibutylamin, Triäthylamin, Tributylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Dipropanolamin oder Triethanolamin. Vorzugsweise ist X Wasserstoff, Alkalimetall oder Mono-, Di- oder Triethanolammonium.

$R_1$  und  $R_2$  sind bevorzugt H oder  $CH_3$ .

$R_3$  ist bevorzugt eine Gruppe  $-NR_4R_5$ , worin  $R_4$   $-Z-COOX$  oder  $C_1-C_{12}$ -Alkyl und  $R_5$  H oder  $C_1-C_{12}$ -Alkyl sind. Besonders bevorzugt ist  $R_3$  eine Gruppe  $-NR_4R_5$ , worin  $R_4$   $-Z-COOX$  oder  $C_1-C_8$ -Alkyl und  $R_5$  H,  $CH_3$  oder  $C_2H_5$  sind.

Beispiele für spezifische Verbindungen der Formel I sind die folgenden:

2,4,6-Tris(5'-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin

2,4,6-Tris(carboxymethylamino)-1,3,5-triazin

2,4,6-Tris(3'-carboxypropylamino)-1,3,5-triazin

2,4,6-Tris(2'-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin

2,4,6-Tris(4'-carboxybutylamino)-1,3,5-triazin  
2,4,6-Tris(11'-carboxyundecylamino)-1,3,5-triazin  
2,4,6-Tris(5'-carboxypentyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin  
2,4,6-Tris(carboxymethyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin  
2,4,6-Tris(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-cyclohexylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-diethylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(2"-hydroxyethylamino)-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-diethylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-butylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-anilino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-propylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-cyclohexylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(carboxymethylamino)-6-dodecylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentyl-N-methylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(3'-carboxypropyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(carboxymethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(2'-carboxyethyl-N-methylamino)-6-n-octylamino-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-(2"-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamin )-6-(carboxymethylamin )-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-(2"-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(2'-carboxy thylamino)-6-(5"-carboxypentylamino)-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-(5"-carb xyptentylamino)-1,3,5-triazin  
2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-methoxy-1,3,5-triazin

2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-butylthio-1,3,5-triazin  
 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-n-octyloxy-1,3,5-triazin  
 2,4-Bis(3'-carboxypropylamino)-6-n-dodecylthio-1,3,5-triazin  
 2,4-Bis(2'-carboxyethylamino)-6-phenoxy-1,3,5-triazin  
 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazin  
 2,4-Bis(5'-carboxypentylamino)-6-ethoxy-1,3,5-triazin  
 sowie die wasserlöslichen Salze dieser Verbindungen.

Die Verbindungen der Formel I sind nicht neu. Solche Verbindungen und ihre Herstellung sind beispielsweise beschrieben in Zhurnal Analiticheskoi Khimii 15, 419-423 (1960), in der DE-OS 1,935,010, in der DE-OS 2,819,796, in der US-PS 3,697,520 und in J.Prakt.Chemie 23, 173-85 (1963). In keiner dieser Literaturstellen wird jedoch die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Korrosionsinhibitoren für Eisen in wässrigen Systemen beschrieben oder nahegelegt.

Die Verbindungen der Formel I werden vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das wässrige System verwendet.

Wie bereits vorhin erwähnt kann es sich bei den wässrigen Systemen um Wasserkreisläufe handeln, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, es kann sich um wässrige Maschinenflüssigkeiten handeln, wie sie beispielsweise als Kühlflüssigkeiten beim Bohren, Mahlen, Fräsen, Drehen, Schneiden, Sägen, Schleifen, Gewindeschneiden oder beim Walzen oder Ziehen von Metallen verwendet werden, es kann sich um Gefrierschutzmittel oder hydraulische Flüssigkeiten auf Glykol-Wasser-Basis handeln und es kann sich um wässrige Anstrichstoffe handeln, wie z.B. Dispersionsfarben oder wässrige Pulverlacke.

Die Verbindungen der Formel I können in den wässrigen Systemen als alleiniger Zusatz verwendet werden oder in Kombination mit anderen Zusätzen. Beispiele für solche Co-Additive in Wasserkreisläufen sind bekannte Korrosionsinhibitoren wie Phosphonate, Phosphoncarbon-säuren oder Phosphin-carbonsäuren, N-Acylsarkosine, Imidazoline,

Triethanolamin, Fettamine oder Polycarbonsäuren. Diese können Kupfer-Passivatoren sein wie z.B. wasserlösliche Benztriazole, Methylen-bis-benztriazole oder 2-Mercaptobenzthiazole. Diese können Dispersionsmittel und Trägerstoffe sein wie z.B. Poly(meth)acrylsäure und seine Salze, hydrolysiertes Polyacrylnitril, Polyacrylamid und dessen Copolymere, Ligninsulfonsäure und dessen Salze, Stärke und Stärkederivate, Cellulose, Alkylphosphonsäuren, 1-Aminoalkyl-1,1-diphosphonsäuren und ihre Salze, Polymaleinsäuren und andere Polycarbonsäuren oder Alkaliphosphate.

Weitere Co-Additive können Fällungsmittel sein wie z.B. Alkaliphosphate oder Alkalicarbonate, Sauerstoffabfänger wie z.B. Alkalisulfate oder Hydrazin, Komplexierungsmittel wie z.B. Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamin-tetraessigsäure und deren Salze, oder schaumverhütende Mittel wie z.B. Distearylsebacinsäurediamid, Distearyladipinsäurediamid oder Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Kondensationsprodukte solcher Amide, sowie Fettalkohole und deren Ethylenoxid-Kondensationsprodukte.

Wässrige Systeme, die als Maschinenflüssigkeiten verwendet werden, können ein wasserverdünbares Schneid- oder Schleiföl sein, wie beispielsweise

- a) wässrige Konzentrate eines oder mehrerer Korrosionsinhibitoren mit oder ohne einem Antiverschleisszusatz, die dann in einer Verdünnung von 1:50 bis 1:100 als Schleif-flüssigkeit verwendet werden können,
- b) Polyglykole, die Biocide, Korrosionsinhibitoren und Antiverschleissmittel enthalten und die als Schneidflüssigkeit in einer Verdünnung von 1:20 bis 1:40 und als Schleif-flüssigkeit in einer Verdünnung von 1:60 bis 1:80 verwendet werden können,

Analyse ( $C_{21}H_{36}N_6O_6$ ) ber.: C 53,85% H 7,69% N 17,95%.  
 gef.: C 54,07% H 7,68% N 17,26%.

Analog dazu wurden die in Tabelle I angeführten Verbindungen der Beispiele 2-7 hergestellt.

Beispiel 8: Herstellung von 2-n-Octylamino-4,6-bis(2'-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin

18,5 Teile Cyanursäurechlorid werden mit 200 Teilen Aceton behandelt und die opake Lösung in 300 Teile Eiswasser eingeührt. Zu dieser Suspension von frisch gefälltem Cyanurchlorid tropft man bei 0 bis 5° 28 Teile n-Octylamin innerhalb einer Stunde zu und hält dabei durch Zugabe von 25%iger NaOH den pH-Wert auf 5-6.

Dann gibt man eine Lösung von 42,4 Teilen Natriumsalz des  $\beta$ -Alanin in 60 Teilen Wasser zu und lässt die Reaktionsmischung durch 2-stündiges Rühren auf Raumtemperatur kommen.

Dann erwärmt man langsam auf 95° unter ständigem Abdestillieren des Aceton und hält dabei den pH-Wert durch Zugabe von weiterer Natronlauge auf 10-11. Die Reaktion wird schliesslich nach 6 Std. Erwärmen auf 95-100° bei pH 10-11 vervollständigt.

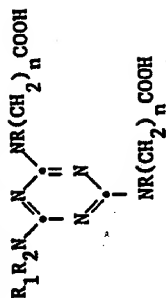
Nach Auskühlen auf 30° wird die Lösung mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH von 4-4,5 angesäuert wobei ein weisser Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 26,4 Teile 2-n-Octylamino-4,6-bis(2'-carboxyethylamino)-1,3,5-triazin, entsprechend einer Ausbeute von 69%. Nach Umkristallisation aus Wasser schmilzt die Substanz bei 138-140°.

Analyse ( $C_{11}H_{50}N_6O_4$ ) ber.: C 53,40% H 7,85% N 21,99%  
 gef.: C 52,91% H 7,97% N 21,65%.

In analoger Weise wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen



beile I- Hergestellte Verbindungen der Formel



Beispiel	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	n	Ausbeute (%)	Fp. (°C)	Analyse (%)			
								C	H	N
2	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	H	3	67	205.7	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O ber. gef.	44.77 44.60	6.47 6.33	20.90 20.48
3	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	H	2	73	> 230	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ber. gef.	42.11 42.24	5.26 5.27	24.56 24.24
4	H	CH <sub>2</sub> COOH	H	1	92	> 230	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ber. gef.	36.00 35.13	4.00 3.95	28.00 27.44
5	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	5	45	109-11	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ber. gef.	56.47 56.23	8.24 7.84	16.47 16.97
6	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	3	61	146-7	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ber. gef.	50.70 51.15	7.04 7.10	19.72 19.68
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	1	65	225-6	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> ber. gef.	42.11 41.80	5.26 5.11	24.56 24.10
9	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	3	78	174-6	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ber. gef.	55.59 55.46	8.35 8.51	20.48 20.54

Tabelle I - Fortsetzung

Beispiel	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	n	Ausbeute (Z)	Fp. (°C)	Analyse (Z)			
								C	H	N
10	H	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	5	69	119-21	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ber. gef.	59.23 59.06	9.01 8.97	18.03 18.05
11	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2	73	229-31	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ber. gef.	44.30 43.63	6.04 6.01	28.18 27.66
12	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	2	73	208.10	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ber. gef.	47.85 46.85	6.75 6.84	25.77 24.25
13	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	3	63	192-4	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ber. gef.	47.85 46.72	6.75 7.09	25.77 25.39
14	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	5	79	150-2	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ber. gef.	53.40 52.19	7.85 8.08	21.99 21.00
15	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5	66	149-51	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> ber. gef.	55.61 54.61	8.29 7.70	20.49 19.84

Beispiele 16-30: Korrosionsschutzwirkung in belüftetem Wasser

Die korrosionsinhibierende Wirksamkeit der Verbindungen der Beispiele 1-15 wird in einem Test in Flaschen mit belüftetem Wasser gezeigt, wobei folgende Arten von Wasser verwendet werden:

- A) künstlich korrosiv gemachtes Wasser von pH 7,5 und einer Härte von 30 ppm  $\text{CaCO}_3$ ,
- B) angesäuertes Wasser von pH 6,5 und Härte von 200 ppm  $\text{CaCO}_3$ ,
- C) mittels basischem Ionenaustauscher behandeltes Wasser von pH 7,5 und Härte 0.

Bleche aus kohlenstoffarmem Stahl von  $5 \times 2,5 \times 0,1$  cm werden mit Bimsstein geschleut, für 1 Minute in verdünnte Salzsäure getaucht, mit Wasser gespült, getrocknet und gewogen.

Die einzelnen Korrosionsinhibitoren werden als Natriumsalz in den verschiedenen Wasserproben gelöst, wobei eine Konzentration von 100 ppm eingestellt wird. In jede dieser Lösungen, die in Flaschen gefüllt werden, wird ein Stahlblech gelegt und die Flaschen werden auf  $40^\circ\text{C}$  thermostatisiert. Durch die Testlösungen wird Luft durchgeleitet in einer Menge von 500 ml/Minute. Das mit dem Luftstrom verdunstende Wasser wird ständig durch destilliertes Wasser ersetzt, so dass das Volumen gleich bleibt.

Nach 48 Std. wird das Stahlblech aus der Lösung genommen, mit Bimsstein geschleut, für 1 Minute in verdünnte Salzsäure, die 1% Hexamethylentetramin enthält, getaucht, dann mit Wasser gespült, getrocknet und durch Rückwägung der Gewichtsverlust der Bleche bestimmt. In jeder Testserie läuft eine Blindprobe ohne Korrosionsinhibitor mit. Der "Korrosionsgrad" ist der Gewichtsverlust in mg pro  $\text{dm}^2$  der Probenoberfläche pro Tag.

Anschaulicher ist die Angabe des "prozentuellen Korrosionsschutzes" (% KS), der sich wie folgt berechnet:

darauf geachtet wird, dass sie sich weder gegenseitig noch mit Metallschrauben der Halterung berühren. Das Rohr des Wärmeaustauschers wird so wie die Stahlblech-Probe vorbehandelt und gewogen.

Dann wird die Vorrichtung zusammengebaut und durch Zirkulation von Salzsäure (1:1 verdünnt) gründlich gereinigt. Dann spült man mit frischem Leitungswasser etwa eine halbe Stunde und entleert die Vorrichtung. In einen der Behälter füllt man nun den Korrosionsinhibitor und füllt die Apparatur mit 22 l eines standardisierten Korrosionstest-Wassers.

Durch Einschalten der Pumpe und der Heizung wird der Kreislauf in Gang gebracht. Die Inhibitor-Konzentration und die Wassermenge in der Vorrichtung wird täglich kontrolliert. Nach 3 Tagen und nach weiteren 10 Tagen wird das Wärmeaustauschrohr ausgebaut und werden die Probenbleche entnommen, wie bei der Vorbehandlung gereinigt und zurückgewogen. In den ersten 3 Tagen des Tests werden 100 ppm Korrosionsinhibitor verwendet, im anschließenden 10-Tage-Test nur 25 ppm.

Tabelle III gibt die nach 13 Tagen erhaltenen Korrosionsgrade an, die sich aus dem gewogenen Gewichtsverlust ableiten.

---

Tabelle III

Beispiel	Verwendeter Korrosionsinhibitor	Verwendetes Wasser	Korrosionsgrad in mg/dm <sup>2</sup> /Tag				
			Stahl	Al	Cu	Messing	Austauscher- rohr
31	- KI-1 *)	Manchester Wasser, pH 7,0 " "	140.1 2.5	5.8 2.7	3.7 0.9	4.8 2.0	420.6 39.8
32	- KI-1 *)	über basischen Ionenaustauscher gereinigtes Wasser, pH 8.0 " "	139.9 6.4	0.0 4.0	1.0 0.9	1.8 0.5	485.3 11.2
33	- KI-1 *)	Macclesfield Wasser, pH 6.5 " "	67.8 19.9	8.2 0.0	0.6 1.1	0.5 0.9	215.4 38.5

KI -1 = Natriumsealz der Verbindung des Beispiels 1.

Beispiele 34-38: Korrosionsschutz in wässrigen Schneidölen

Die Korrosionsinhibierung von wässrigen Schneidölen gemäss vorliegender Erfindung wird nach der im folgenden geschilderten Methode getestet, die eine Modifikation der Testmethode 287 des Institute of Petroleum darstellt.

Eine 1%ige Lösung des Korrosionsinhibitors wird mit Triethanolamin auf einen pH von 9 neutralisiert. Diese Lösung wird weiter auf das 2-, 4-, 8- und 16-fache Volumen verdünnt. Die Konzentration dieser Teillösungen an Inhibitor, berechnet auf die freie Triazincarbon-säure, beträgt also 0,5%, 0,25%, 0,12% und 0,06%.

Gusseisenspäne auf Filterpapier werden mit diesen Testlösungen übergossen und gemäss IP-Testmethode 287 die Anrostung des Papiers nach 2 Stunden visuell beurteilt. Dabei bedeuten:

- O - keine Rostflecken
- T -  $\leq$  5 kleine Flecken
- M -  $\leq$  10% der Fläche rostig
- S -  $>$  10% der Fläche rostig.

Die Tests wurden A) mit normalem (hartem) Wasser und B) mit entionisiertem Wasser gemacht. Ausserdem wurde die Empfindlichkeit gegen hartes Wasser getestet. Hierbei bedeutet O keine Trübung. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV aufgeführt.

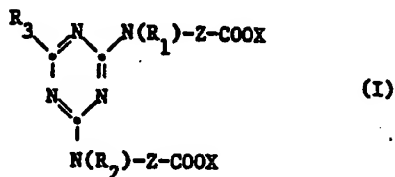
Tabelle IV

Beispiel	Verwendeter Inhibitor (Verbindung des Beispiels Nr. und Konzentration *)	Anrostung in		Härteempfindlichkeit
		A	B	
34	1 - 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 0 T-M	0 0 T-M -	0
35	5 - 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 0 T	0 0 0 -	0
36	11 - 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 0 S	0 S - -	0
37	14 - 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 0 0	0 O-T S -	0
38	15 - 0,5% 0,25% 0,12% 0,06%	0 0 T T	0 0 M -	0

\*) berechnet auf freie Triazincarbonsäure

Patentansprüche:

1. Verwendung von Verbindungen der Formel I



worin Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylengruppe mit 1-11 C-Atomen, eine Alkenylengruppe mit 2 oder 3 C-Atomen, eine Cycloalkylengruppe mit 5-12 C-Atomen oder eine Arylengruppe mit 6-10 C-Atomen ist, wobei die aliphatischen oder cycloaliphatischen Gruppen Z durch eine oder mehrere der Gruppen OH, SH oder  $C_1-C_4$ -Carboxyalkyl substituiert oder durch ein oder mehrere O-Atome, S-Atome, oder durch die Gruppen  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C- \end{array}$  oder  $-NR'$ - unterbrochen sein können, wobei R'

Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Carboxyalkyl bedeutet, und worin die aromatischen Gruppen Z durch eine oder mehrere der Gruppen  $C_1-C_4$ -Alkyl, OH,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, SH,  $C_1-C_4$ -Alkylthio,  $-COOH$  oder  $-SO_3H$  substituiert sein können,

X Wasserstoff, Alkali- oder Erdalkalimetall,  $NH_4$  oder eine primäre, sekundäre oder tertiäre Ammoniumgruppe mit 1-12 C-Atomen, die durch OH-Gruppen substituiert sein kann, bedeutet,

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder eine Gruppe  $-Z-COOX$  bedeuten oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen mit Z einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden,

$R_3$   $C_1-C_{12}$ -Alkyl, Phenyl oder eine Gruppe der Formel  $-NR_4R_5$ ,  $-OR_6$  oder  $-SR_6$  ist, worin  $R_4$  und  $R_5$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl;  $C_1-C_{12}$ -Hydroxyalkyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder durch eine der mehreren der Gruppen  $C_1-C_4$ -Alkyl, OH,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, SH,  $C_1-C_4$ -Alkylthio,  $-COOH$  oder  $-SO_3H$  substituiertes  $C_6-C_{10}$ -Aryl oder eine Gruppe  $-Z-COOX$  bedeuten oder  $R_4$  und  $R_5$  zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-7-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden,



der durch andere Heteroatome unterbrochen sein kann, und worin  $R_6$  Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl oder  $C_6-C_{10}$ -Aryl bedeutet, als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme, die in Kontakt mit Eisen oder eisenhaltigen Metallen stehen.

2. Verwendung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Korrosionsinhibitor eine Verbindung der Formel I verwendet wird, worin Z eine  $C_1-C_{11}$ -Alkylengruppe ist, X Wasserstoff, ein Alkalimetall, Mono-, Di- oder Triethanolammonium ist,  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff oder Methyl sind und  $R_3$  eine Gruppe  $-NR_4R_5$  ist, worin  $R_4$ -Z-COOX oder  $C_1-C_{12}$ -Alkyl und  $R_5$  Wasserstoff oder  $C_1-C_{12}$ -Alkyl sind.

3. Verwendung gemäss Anspruch 2, worin Z eine  $C_1-C_5$ -Alkylengruppe,  $R_4$ -Z-COOX oder  $C_1-C_8$ -Alkyl und  $R_5$  Wasserstoff, Methyl oder Ethyl sind.

4. Wässriges System, enthaltend als Korrosionsinhibitor eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1.

5. Wässriges System gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,001 bis 5 Gew.-% des Korrosionsinhibitors enthält, bezogen auf das Gewicht des wässrigen Systems.

6. Wässriges System gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass dieses ein Wasserkreislauf, eine wässrige Maschinenflüssigkeit, ein wässrig-glykolisches Gefrierschutzmittel, eine wässrig-glykolische Hydraulik-Flüssigkeit oder ein wässriges Anstrichmittel ist.

7. Wässriges System gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es ausser dem Korrosionsinhibitor der Formel I noch andere Zusätze enthält.

8. Wässriges System gemäss Anspruch 7, das ausser dem Korrosionsinhibitor der Formel I noch einen anderen Korrosionsinhibitor enthält.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0046139

Nummer der Anmeldung

EP 81 81 031

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 3 165 515</u> (G.F. D'ALELIO)		C 23 F 11/14
A	<u>US - A - 3 236 846</u> (E. KNUSLI)		
A	<u>US - A - 2 485 309</u> (L.G. NUNN)		
DA	<u>FR - A - 2 390 440</u> (CIBA-GEIGY) & <u>DE - A - 2 819 796</u>  -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 23 F 11/14 11/10 C 07 D 251/70
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer